

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-162199

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 15/10  
/ C 30 B 29/06

識別記号 庁内整理番号  
7417-4G  
7417-4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月13日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 窒化シリコンを用いる結晶成長方法及びそれ  
に使用する部品の製造方法

⑮ 特 願 昭58-243076

⑯ 出 願 昭58(1983)12月22日

優先権主張 ⑰ 1982年12月23日 ⑱ 米国(US)

⑲ 452484

⑳ 1982年12月23日 ㉑ 米国(US)

㉒ 452486

⑳ 発 明 者 デビッド・エメット・ウィツタ

⑳ 出 願 人 テキサス・インスツルメンツ・  
インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国テキサス州ダラ  
ス・ノース・セントラル・エク  
スプレスウェイ13500

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外 2 名

## 明 願 書

## 1. 発明の名称

窒化シリコンを用いる結晶成長<sup>(1)</sup>方法及びそれ  
に使用する部品の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 本質的に窒化シリコンから成るるつぼを提供し、上記るつぼ内に液相シリコンの融液を提供し、シードを与え、上記融液からシリコン結晶<sup>(2)</sup>をひき上げる工程から成るシリコン結晶成長法。
- (2) 上記方法において上記シードを与え引き上げる工程が包囲体チエンパー内で行われる、特許請求の範囲第1項の方法。
- (3) 上記方法において上記包囲体チエンパーが鉄系を含まない雰囲気を含む特許請求の範囲第2項の方法。
- (4) 上記方法において、上記包囲体チエンパーがグラファイトを含まない特許請求の範囲第2項の方法。
- (5) 上記方法において上記包囲体チエンパーが気体又は(一酸化二窒素)( $N_2O$ )を形成する窒素

又はアンモニアから成るグループから選択された気体を含む特許請求の範囲第2項の方法。

(6) 上記方法において、上記チエンパー内の気圧が1 torr以下である特許請求の範囲第2項の方法。

(7) 上記方法において上記窒化シリコンのるつぼが0.001アトミック%以下の不純物を含む特許請求の範囲第1項の方法。

(8) 上記方法において上記窒化シリコンのるつぼは、0.0001アトミック%以下の不純物を含む特許請求の範囲第1項の方法。

(9) 上記方法において上記窒化シリコンのるつぼは0.00001アトミック%以下の不純物を含む特許請求の範囲第1項の方法。

㉔ 高純度のシリコン粒子を提供し

上記シリコン粒子を所望の形状に近づける為冷却プレス工程を行い

第1の期間の間、不活性雰囲気内で第1の温度まで加熱することによつて上記所望の形状を焼成し、

特開昭59-162199(2)

上記容器を真空含有雰囲気内に位置し、所定期間わたり雰囲気温度を第2の温度点まで上昇させてゆき、第2の期間の間上記第2の温度に維持する工程を含む酸化シリコン部品の製造方法。

00 上記方法において上記第2の温度点が1410℃以上である特許請求の範囲第10項の方法。

01 上記焼成を行う第1の期間が少なくとも12時間である特許請求の範囲第10項の方法。

02 上記焼成を行う第1の温度が1200℃である特許請求の範囲第10項の方法。

03 上記方法において

第2の温度まで上昇させる上記期間が少なくとも20時間である特許請求の範囲第10項の方法。

04 上記第2の温度に保持する第2の期間が少なくとも20時間である特許請求の範囲第10項の方法。

05 上記シリコン粒子がシリコンから取り、0.01アトム％以下の不純物を含む特許請求の範囲第10項の方法。

06 上記シリコン粒子がシリコンに溶け込む重合体

を含む特許請求の範囲第10項の方法。

07 上記シリコン粒子が直径2ミル(50.8μm)以下の粒子を50重量％以上有する特許請求の範囲第10項の方法。

08 上記重合体が主として $(SiClH)_x$ (ここで $10 \leq x \leq 50$ )の式で示される重合体からなる特許請求の範囲第17項の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

本発明は、高純度材料の結晶を成長する方法に関する。

半導体製造業界における現在の慣例としては、単一結晶シリコンの成長はグラファイトのつぼの中にしいた石英ライナーの中に融成物を保持し、結晶成長のシードを導き引き上げることで行われる。この技術は、一時的な欠点であるが決定的な欠点を有する。必要とされる高い熱を加えると石英とグラファイトのつぼが反応し、一酸化炭素を作りだしこれが融液内にとけこんでしまう。炭素と融液が接触することによって起こるこの問題を

少なくする為にグラファイトのつぼ又は石英ライナーを酸化シリコンで被覆することが試されているが非常に限られた範囲での成功をおさめるにすぎない。シメンタリング又は、高熱でプレスされた酸化シリコンのつぼを使うことも試みられたが有効ではなかった。問題解決の為にこれらの試みが失敗におわる理由の1つは、形成工程に必要となる工程が追加されると融液に不純物が溶けやすくなるからである。酸化物で被覆したつぼを使用する場合の他の欠点としては、製造及び使用する間に被覆物にひびが入ったり強度が弱まったりすることである。

本発明の第1の要旨では、高純度の半導体グレードのシリコンから作られ、このシリコンの持つほとんど全ての化学的性質を備える高純度・高純度の酸化シリコンのつぼが提供される。このような高純度のつぼは、空母結晶を融液から引き上げることによって高純度のシリコンを成長させるために必要となる。本発明の第2の要旨は、つぼを加熱するために使用される全てのグラファイトを

結晶引き上げを行うチエンバーからとり除き誘導によって加熱するものである。本発明の第3の要旨は、高純度酸化シリコンのつぼを形成する方法として表現される。また、本発明の第4の要旨は、酸化シリコンのつぼの融液材に高純度シリコンを使用することである。本発明の第5の要旨は、結晶引き上げ成長を行うチエンバーの浄化ガスに酸素含有ガスを使用することである。新しい結晶成長工程は、材料のシステムの構成部の一部を変更する種々の方法で実施化される。

本発明の長所は、酸素以外は多量の不純物を含まない高純度のシリコン単一結晶を成長させることができる点である。本発明の他の主要な長所は、固体の溶解度の限界の為に成長された結晶内の酸素の分布が一様になることである。

つぼを形成する方法はまず高純度のシリコンから始まる。この高純度のシリコンは、好ましくは流動床原子炉で作られたものである。この材料は、球状の形状を持ち直径が数ミルに限定されていることが特徴である。このシリコンは最初に酸化

シリコンのプレートの間で押しつぶされる。でき上がった粒を使つてるつぼの内側寸法にあつた形状のマンドレルを中に持つクリーンラバーバッグの残りの空間を満たす。本発明の純度を保つために適当な手段を使つて簡単に操作できるように強度でるつぼ形状を作るためには、従来の均質プレスが用いられる。プレスを行う時期は、酸でなくてよいが  $2.33 \text{ g/cm}^3$  というシリコンの理論上の  $\times$  密度の65から75%の密度に圧縮するためには、粒子のサイズのばらつきは、重大な問題となる。次に不活性ガスの中でシリコンのるつぼは、焼成され、従来の酸化シリコン反応炉の中で結合され高い等級のシリコンの持つるつぼ全ての特性特徴を持つ強度の高い高純度の酸化シリコンが形成される。これは固体膜版としてのみ使用される。このるつぼは、さらに高純度の単一結晶シリコンの成長されたものとして使用可能である。酸化シリコンのこの他の利点は、ガリウムヒ素やカドニウムテルル及びゲルマニウムのような他の半導体又は金属結晶の成長のために現在使用される石英のるつ

に残りのロス部分をシリコンの材料源として使用することができる。しかしながら残りのロス部分は、不純物を有していて、この不純物によつて残りのロス部分はるつぼの製造にあまり適さないようにしてしまう。

使用する為には好ましいシリコンは、流動床反応炉で形成されたシリコンである。流動床反応炉では引きこみ管内で流動化が行われるので冷却しながらシリコンの微粒子を水素ガス気流の中に懸濁する。このような反応炉は、米国特許第4,213,937号に説明されている。これは、この中で参照として示す。このような反応炉が引き上げ管内で流動化を起こさずに操作されると本発明の気密上望ましい重合体が形成されない点に注意しなければならない。しかしながら使用されるシリコン材料が重合体を含んでいない場合予備工程に重合体形成工程を含ませることは容易にできる。このような予備工程では、重合体を含まない開始シリコン材料は水素と塩素と両方を含む雰囲気内で500℃から700℃の間の温度まで加熱

### 図59-162199 (3)

の代わりにこれらが使用可能である点である。自己示指図の液体処理器又は配管システムもこの方法によつて形成することができ、従来の石英を用いた時に可能であつた温度よりずっと高い温度での使用が可能である。またこの技術によつて形成されたるつぼは、再利用可能で故にるつぼの含版に使用されるコスト高の高純度シリコンの経費を削減可能となる。

#### 好ましい実施例の説明

本発明の高純度酸化物から成るるつぼを作る方法は、高純度の酸化シリコンを使つて開始する。使用されるシリコンは実際の半導体製造に必要な程度と同等な純度を持つ必要はないが、半導体製造を製造する中で不純物レベルと判断された場合に適当に近いものであればよい。即ち、半導体工程で使用不可能とされたシリコンが本発明での使用には、適しているが使用されるシリコンの全ての金属不純物レベルは好ましくは、0.01アトミック%以下であることが要求される。最高レベルの純度を必要としない応用例には、必要箇所を使つ

される。例えば、大気圧のHCl雰囲気中使用されるが小量の塩酸（例えば2%の塩酸と98%の水素）を含む混合ガスが好ましい。

材料に重合体が含まれていることが厳格に要求されているのではない点も留意してほしい。材料に重合体が含まれていれば形成される部品の均質プレス工程と小型化するシリコン部品の酸化物化工程の両方に役立つと考えられているが、これらいずれの工程にとつても必ず重合体が含まれていなければならないわけではない。好都合に使用可能な材料は、 $(\text{SiCl}_4)_x$ （ここでxは、0と50の間の範囲に含まれる値）で示される形式の重合体を含む。これらの重合体は、流動床反応炉から析出された粒子の表面層だけに存在し使用される材料内の重合体の濃度は、粒子の数及び形状によつて変化する。しかしながら使用に準じた材料は、押しつぶす前の粒子のサイズが45-55ミル（1.143mm-1.397mm）であり約1%の濃度で重合体を含む。重合体を中心含むことによつて導入される不純物は比較的に少ない水素と

特開昭59-162193(4)

装置だけである点に注意しなくてはならない。

本発明の装置に使用される開始シリコン材料の第2の重要な特徴は、粒子のサイズのばらつきに關してである。小さな粒子を高濃度で含むということは最初の均質プレス工程で高密度の部品が形成されることを意味するので粒子のばらつきが大きすぎないことが好ましい。満足のゆく結果をもたらすと考えられる押しつぶされたシリコンの粒子サイズの分布は以下の通りである。即ち、6.9ミル(175.26 $\mu$ m)以下の面積の粒子を合計4.7468g含むこれらのうちわけは、1.5から1.7ミル(38.1-43.18 $\mu$ m)の粒子が0.338g、1.7から2.1ミル(43.18-53.34 $\mu$ m)の粒子が1.698g、2.1から2.4ミル(53.34-60.96 $\mu$ m)の粒子が0.872g、2.4から2.9ミル(60.96-73.66 $\mu$ m)の粒子が0.712g、2.9-3.5ミル(60.96-88.9 $\mu$ m)の粒子が1.332g、3.5-4.1ミル(88.9-104.14 $\mu$ m)の粒子が0.345g、4.1-6.9ミル(104.14-

175.26 $\mu$ m)の粒子が1.619gでありこれらと、6.9ミル(175.26 $\mu$ m)以上の粒子を合計で0.331g含む。この例は、本発明の装置に有効であるが大きな粒子サイズでありばらつきがない例(例えば2 $\frac{1}{2}$ ミル(63.5 $\mu$ m)より大きな粒子がない場合)も好ましいと考えられる。

均質モールド工程に使用される粉末は好ましくは、酸化シリコンの平均的な2枚のプレートの間に形成される球状の流動膜反応で成長させたシリコン粒子を押しつぶすことによつて作りだされる。故に、モールド工程に実際に使用される粒子は、非常に角ばつてぎざぎざの形状をしている。この形状もプレス工程の間の付着力を高める上で役立ち、酸化物化工程にも役立つ。

粒子の形状が付着力に關連するというのは、均質プレス工程及び後の焼成工程の間は、微細な粒子間の突先の接触する点に付加される局所的な結合圧力が周囲の酸化物を破壊するので酸化物が部分的に溶けて良く付着するようになるからである。

粒状シリコンはクリーンゴムパッド内にパック

される。後にパッドはからみされシールされる。次に25,000 psiで処理が行われ型はとり除かれシリコン製の工具で機械加工が行われ所望の形状の形状に近づける。次に形状は1200 $^{\circ}$ Cのアルゴン雰囲気内に24時間さらされることでシントリングされる。アルゴンガスの代わりに窒素ガスにすることが可能で40時間の期間以上かけてシリコンの融点より高くなるまで増減温度でゆつくり温度を上げてゆく。そこで温度は、安定し、40時間の期間その温度に保たれる。これによつて強度の高い高濃度の膜層によつて結合された形状を形成することができこれは、再利用可能である。この方法を使つて種々の形状の容器が形成可能であり、これらの容器は、従来の技術で作ったものより高い温度での使用が可能である。

上で説明した所望の形状の酸化シリコンの部品を作る工程は高濃度の材料の成長に使用する形状のみ応用されるだけでなく、一般に高い強度を要する部品を形成するのにも有効である。特に、ガスタービンの部品(例えば回転ブレード)

や鍛造加工の工具の先の切刃バイトの領域の応用に適している。この分野では本発明によつて形成されたシリコン酸化物の部品によつて可能となる高い強度、耐久性、耐熱性及び高率の重量に対する強度が利用される。即ち、好ましくはかなりの量の酸化シリコンを含有する高濃度の特製シリコンは冷却プレスが行われ、ほぼ所望の形状に近づく。中程度の濃度のシントリングの後で部品は、窒素雰囲気の中で少なくとも6時間(好ましくは24時間)加熱されることによる反応で結合される。この工程では、従来の技術の酸化シリコンのシントリングされた部品の結合で通常行われるような(イニトリア、アルミナ、酸化ベリリウム、又は酸化マグネシウムのような)酸化物の導入は必要はない。しかしながら、本発明の方法で使用される不純物の量は好ましくは、従来の技術で使用される(結合酸化物の)1%という値よりずっと少ない値であるが一般に不純物濃度シリコンの持つ程度の低い濃度で不純物量を含むものである必要はない。しかしながら、酸化シリコンはそれ自

## 特開59-162193(5)

体強度が高いので、さらに加えて不純物を導入しても弊に利点はない。窒化シリコンは $\alpha$ 相と $\beta$ 相(高温)相から成る適宜2つの相が混合したものであることも注意しなくてはならない。高温処理工程と酸性除酸雰囲気内におくことによつて窒化物の部品の $\alpha$ 相対 $\beta$ 相のバランスを変更できることは知られるが $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混合物も非常に巨大であることは知られていない。水素が反応結合ガス内に導入され、ある場合においては好ましい力学的性質を作り出すことも知られていて反応ガスに水素を混合したものも本発明のあらゆる実施例を実施する為に使用可能である。水素混合ガスも窒化シリコンの各相の比率に影響を与えることは知られていたが、これについての論理はこれもまた、知られていない。

上記で説明した方法に従つて作った窒化シリコンの部品は、固体窒化シリコンのほぼ85%の密度のみを持つようになる点に注意しなくてはならない。従来技術のエンジンの部品では、85%の密度の窒化物で強度は充分でなかった。しかしな

がら、本発明によつて作られたより高い強度のシントリングが行われた窒化物材料では、85%の密度ではもつと高い強度に持ち、タービンのブレードやその他高圧に耐える必要のある応用に極めて適していると考えられる。

低酸素オクシシリケートガラスが窒化シリコンの微小結晶を1つに結合する結合剤となると考えられている従来のシントリングによる窒化シリコンと比較し、本発明に従つて形成される材料はそのようなガラスによつて結合されないものとして知られている。しかしながら本発明によつて導き出されるこの緊密な結合機構は正確には知られていない。二酸化シリコン又は( $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ 等の)シリコンオキシニトライドが針状に尖つている窒化シリコンの微小結晶を1つに結合する結合剤として働くのであろうと考えられる。従来技術で使用されるオクシシリケートガラスの結合剤は石英に相当する粘性を持つのでシントリングされた窒化物の部品内の結合ガラス領域の強度は高温下では低下する点に注意しなくてはならない。故に本発明に

従つて形成された窒化物の部品は高温化に於て明らかに秀れた強度を持つと信じる。

本発明に従つて形成された窒化シリコンのるつぼは、より進んだシリコン結晶引き上げ法を行うことを可能にする。これによつて通常、石英のライナーやグラファイトのるつぼを使うことによつて起こる炭素による汚染を無くした工程が提供される。選択的に炭素が溶けこまないように結晶の引きあげ法を実行したい場合本発明は炭素を持たないシリコン結晶を成長させる方法も提供する。融点や引き上げの速度、融解方向、シードの方向等とほとんどの点で本発明に従つた結晶の引きあげ法は、従来技術のチモオクラルスキー成長法にまったく一致している。しかしながら、重大な相違点は、まずるつぼ自体であり第2に炭素を含まない雰囲気を使う選択が可能なる点である。

第1図に示す従来技術のるつぼは、典型的には、その中に石英のライナー2が位置されているグラファイトの支持体1から成る。この装置によつてシリコン融液を結晶成長に必要な温度に維持す

ることが可能になる。この装置で作られたシリコンは、中に不純物が含まれてしまうという欠点を有している。これらの不純物は主として2つの発生源がある。1つは、石英ライナーが融液の下を通つているのでこれによつて石英内にたまつていた不純物が融液融液3内に溶けこんでしまうことになるためである。第2に、ライナーとその支持体との間の界面4に一酸化炭素を発生することによる。この副産物によつて炭素ガス相が、溶液中に移動可能となる。

第2図は、本発明の一枚の窒化シリコンで形成されたるつぼの断面図である。一枚の部品から形成したるつぼ11は、上記で説明した2つの不純物の発生原因をなくしている。副産12は高純度の窒化シリコンのみと接触し、その結果より高い純度の窒化シリコンを作り出すことができる。るつぼ11は好ましくは0.01アトミック%及び理想的には0.01%アトムよりずっと小さい値、例えば0.0001アトミック%の)不純物を含む。

窒化シリコン部品の重要な長所は、これらの部

特開昭59-162199 (6)

品が高圧下においても自己支持形（他の支持体が必要としない）ことである。そのため、支持体としてのいかなるグラフアイトの構成部品を使用する必要がないことから本発明に従って形成した窒化シリコンの部品はるつばだけでなく反応室内の絶縁材料や移めて腐蝕で使用する配管システム等の耐熱性の部品にも使用される。抵抗加熱のエレメントはそれ自体、不純物導入の一因となるので抵抗加熱の代わりに誘導加熱を使用することが望ましい。

第2の重要な相違点は、酸素を含まない雰囲気を使用可能である点である。石英ライナーが使用される場合は石英自体が酸素の発生源となるので酸素を含まないことは、不可能である。現状のシリコン材料では、テトラオクシランを成長法によつて含有される酸素の濃度は望ましいものと考えられている。なぜならこの酸素が材料の品質を向上させる現在のゲッタリング工程の誘因となるからである。しかしながら、研削、他のゲッタリングメカニズムが採用される可能性はあり、シリコン

内の酸素の沈殿によつてひきおこされる転位がもはや望ましいものでなくなる可能性もある。特にシリコン内で分解した酸素の正確な作用は、まだ知られておらず、ゲッタリングを行う上で同様の好ましい効果を持つことが証明されるであろう。

酸素を含まない結晶引き上げ法の第1の利点は、酸素のドナーの濃度が低くなるのでより高い抵抗値を持つシリコンを引き上げることができる。

本発明で示す酸素を使わない結晶引き上げシステムの他の特別な利点は、引き上げを真空中で行うことができる点である。通常の工程では、反応室内には、 $8 \times 10^{-4}$ の有効分圧が存在するが本発明では、気体ケイ素や、 $8 \times 10^{-4}$ のような合金によつて最大圧力が規定される。故に、引き上げは、ミリの単位の圧力で実行される。

このように結晶引き上げを行うチャンバー内を高い真空状態にして引き上げできるようにするという長所によつていくつかの好ましい結果が生じる。まず、酸素のドナー濃度はさらに低減される。第2に不純物の気化によつて酸液の濃度をさらに

高めることが可能となる。第3に、対流による熱の移動が問題でなくなるので温度をより正確に制御可能となる。第4に不純物がガス化して酸液中に入りこむのを防ぐことができる。

いずれの組合でも結晶シリコン材料内に窒化シリコンの微粒子が配位されるように最初に酸素の濃度を過飽和状態にすることによつて半導体等級のシリコンの強度を非常に高めることができ、この理由だけでも現在広い範囲にわたり有効であると考えられている。故に、本発明は、均一で飽和状態の酸液で酸素を含むシリコン結晶を容易に成長させることができる。

本発明の方法によつて形成された窒化シリコンのるつばは、かなり気孔の多い構成であるが、シリコン酸液が通過することはない。実際、一般的に、本発明に従ってあらゆる種類の窒化シリコンの部品を作る選択可能な実施例においても、形成された窒化物の部品は、シリコン酸液にさらされるので露出されたシリコンが窒化物部品の気孔を少なくとも部品の表面まで満たすことになる。

さらに、本発明に従って形成された窒化物のるつばは、他の高純度材料のテトラオクシラン成長にも使用可能でシリコンにおける場合とはほぼ同様の理由に基づき有効である。即ち、本発明に従う結晶成長法で導入されうる不純物は、ケイ素と酸素のみであり大部分の材料においてこれらは、両方とも影響のない不純物であるという点である。

ここに示した実施例の説明に基づけば本発明の趣旨、思想から離れずあらゆる改変・変更が可能であろうと考えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1図は、典型的従来技術のるつば及びライナーの断面図である。

図2図は本発明のるつばの概略断面図である。

代理人 浅 村 皓

特開昭59-162199(7)

図面の修正(内容に変更なし)

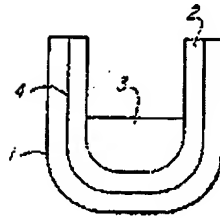


Fig. 1

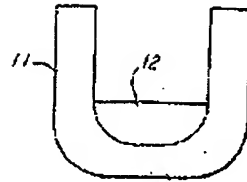


Fig. 2

## 手続補正書(方式)

昭和59年4月5日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許第243076号

## 2. 発明の名称

窒化シリコンを用いる結晶成長方法  
及びこれに使用する物品の製造方法

## 3. 補正をする者

出件との関係 特許出願人

姓 名

(全 称) ナキヤス インスツルメンツ インコーポレイテッド

## 4. 代理人

姓 名

〒160 東京都千代田区大塚二丁目2番1号

新大塚ビルディング331

電話 (211) 6861 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村

## 5. 補正命令の日付

昭和59年3月27日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対価

図面の修正(内容に変更なし)

## 8. 補正の内容 別紙のとおり

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 243076 号 (特開昭 59-162199 号, 昭和 59 年 9 月 13 日 発行 公開特許公報 59-1622 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (1)

Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C30B 15/10		8618-4G
// C30B 29/06		7153-4G

1. 特許請求の範囲の欄を別紙の通りに補正する。
2. 図面の簡単な説明の欄を以下の通りに補正する。

明細書第22頁第14行の「である。」の後に、段をかえて、以下に示す参照番号の説明を挿入する。

- 1…支持体
- 2…ライナー
- 3, 12…シリコン融液
- 4…界面
- 11…るつぼ。

平成 3. 8. 9 発行

手続補正書

平成2年11月13日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第243076号

## 2. 発明の名称

窒化シリコンを用いる結晶成長方法  
及びそれに使用する商品の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 テキサス インスツルメンツ  
インコーポレイテッド

## 4. 代理人

居所 〒100東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
坂大手町ビルディング 831  
電話 (3311) 3631 (代答)  
氏名 (8000) 池田 幸子 印

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄  
図面の簡単な説明の欄

## 6. 補正の内容 別紙のとおり

## 7. 添付書類の目録

同時に出願審査請求書を提出してあります。

## 1. 特許請求の範囲

- (1) 本質的に窒化シリコンから成るるつぼを提供し、上記るつぼ内に液相シリコンの融液を提供し、シードを与え、上記融液からシリコン結晶をひき上げる工程から成るシリコン結晶成長方法。
- (2) 上記方法において上記シードを与え引き上げる工程が包囲体チェンバー内で行われる、特許請求の範囲第1項の方法。
- (3) 上記方法において上記包囲体チェンバーが酸素を含まない雰囲気を含む特許請求の範囲第2項の方法。
- (4) 上記方法において、上記包囲体チェンバーがグラファイトを含まない特許請求の範囲第2項の方法。
- (5) 上記方法において上記包囲体チェンバーが気体又は(一酸化二窒素) (N<sub>2</sub>O) を形成する窒素又はアンモニアから成るグループから選択された気体を含む特許請求の範囲第2項の方法。
- (6) 上記方法において、上記チェンバー内の気圧が1 torr 以下である特許請求の範囲第2項の方法。

BEST AVAILABLE COPY

-1-

## 平成 3. 8. 9

方法。

(7) 上記方法において上記窒化シリコンのるつぼが0.001アトミック%以下の不純物を含む特許請求の範囲第1項の方法。

(8) 上記方法において上記窒化シリコンのるつぼが0.0001アトミック%以下の不純物を含む特許請求の範囲第1項の方法。

(9) 上記方法において上記窒化シリコンのるつぼが0.00001アトミック%以下の不純物を含む特許請求の範囲第1項の方法。

(10) 高純度のシリコン粒子を提供し

上記シリコン粒子を所望の形状に近づける為冷却プレス工程を行い

第1の期間の間、不活性雰囲気内で第1の温度まで加熱することによって上記所望の形状を焼成し、

上記容器を窒素含有雰囲気内に位置し、所定期間間隔にわたり雰囲気温度を第2の温度点まで上昇させてゆき、第2の期間の間上記第2の温度に維持する工程を含む窒化シリコン製品の製造方法。

求の範囲第10項の方法。

(11) 上記重合体が主として $(SiC_xH)_x$  (ここで $1.0 \leq x \leq 5.0$ ) の式で示される重合体からなる特許請求の範囲第17項の方法。]

(12) 上記方法において上記第21410で以上である特許請求の範囲第10項の方法。

(13) 上記焼成を行う第1の期間が少間である特許請求の範囲第10項の焼成を行う第1の温度が1200請求の範囲第10項の方法。

(14) 上記方法において

第2の温度まで上昇させる上記期間20時間である特許請求の範囲第10項の方法。

(15) 上記第2の温度に保持する第2とも20時間である特許請求の範囲第10項の方法。

(16) 上記シリコン粒子がシリコン0.01アトミック%以下の不純物求の範囲第10項の方法。

(17) 上記シリコン粒子がシリコンを含む特許請求の範囲第10項の方法。

(18) 上記シリコン粒子が直径2ミル $\mu m$ 以下の粒子を50重量%以上

# BEST AVAILABLE COPY

Japanese Patent Kokai No. 59-162199

Laid-opening date: 13 September 1984

Application No.: 58-243076

Filing date: 22 December 1983

Priorities claimed: 23 December 1982, US 452484

23 December 1982, US 452486

Applicant: TEXAS INSTRUMENTS INC., Texas, USA

Inventor: David, Emetter Witter, Texas, USA  
(Transliterated)

## SPECIFICATION

### 1. Title of the Invention:

Method for growing crystals by using silicon nitride  
and method for manufacturing components to be used for  
the same.

### 2. Claims:

(1) A method for growing silicon crystals comprising  
the steps of providing a crucible 11 composed substantially of  
silicon nitride, providing a liquid phase silicon melt into  
said crucible 11 thereby to give a seed, and pulling up a  
silicon crystal from said melt.

(2) A method as described in claim 1, wherein in said  
method the steps of giving the seed and pulling up the silicon  
crystal are carried out in a chamber to be an enclosing body.

(3) A method as described in claim 2, wherein in said  
method said enclosing chamber includes an atmosphere not  
containing oxygen.

(4) A method as described in claim 2, wherein in said  
method said enclosing chamber does not include graphite.

(5) A method as described in claim 2, wherein in said method said enclosing chamber includes a gas selected from the group consisting of nitrogen or ammonium forming a gas or  $N_2O$ .

(6) A method as described in claim 2, wherein in said method the atmospheric pressure in said chamber is not higher than 1 torr.

(7) A method as described in claim 1, wherein in said method said silicon nitride crucible 11 contains 0.01 atomic percent or less impurities.

(8) A method as described in claim 1, wherein in said method said silicon nitride crucible 11 contains 0.0001 atomic percent or less impurities.

(9) A method as described in claim 1, wherein in said method said silicon nitride crucible 11 contains 0.00001 atomic percent or less impurities.

(10) A method for manufacturing silicon nitride components including the steps:

providing high-purity silicon particles,

moulding said silicon particles by cold press moulding into a desired form,

baking said desired form by heating said particles up to a first temperature in a inert atmosphere during a first period, and

positioning said container in a nitrogen-containing atmosphere, raising the atmosphere temperature up to a second temperature point over a desired period of time, and maintaining the temperature at said second one during a second period.

(11) A method as described in claim 10, wherein in said method said second temperature point is not lower than 1,410°C.

(12) A method as described in claim 10, wherein the first period for carrying said baking is at least 12 hours.

(13) A method as described in claim 10, wherein the first temperature of effecting said baking is 1,200°C.

(14) A method as described in claim 10, wherein said period of raising the temperature up to the second one is at least 20 hours.

(15) A method as described in claim 10, wherein the second period for maintaining said second temperature is at least 20 hours.

(16) A method as described in claim 10, wherein said silicon particles are composed of silicon and contain 0.01 atomic percent or less impurities.

(17) A method as described in claim 10, wherein said silicon particles include a polymer based on silicon.

(18) A method as described in claim 10, wherein said silicon particles contain 50 weight percent or more particles of a grain size of 50.8 microns m.

(19) A method as described in claim 17, wherein said polymer is composed of one represented principally by the formula  $\text{SiClH}_x$  (wherein  $1.0 \leq x \leq 5.0$ ).

3. Detailed Description of the Invention:

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to a method for growing crystals of high-purity materials.

As the present custom in the business circles of manufacturing semiconductors single crystal silicon is grown in such a manner that an molten article is retained in a quartz liner laid in a graphite crucible, and a crystal growing seed is given to pull up said article. Such an apparatus is a general one but it has critical drawbacks. If a high temperature required is applied quartz reacts with the graphite crucible to produce carbon monoxide which melts into the melt. To settle this problem as much as possible, which is caused by the contact between carbon and oxygen, it is tried to cover the graphite crucible or the quartz liner with silicon nitride, but the success is limited to a very narrow range. It was also tried to use a crucible of silicon nitride sintered or pressed at high temperature, but it was not effective. One of the failures in such trials of solving the problems is that if the steps required for the formation are added the melt becomes likely to be mixed with impurities. Another drawback in the case of using a crucible clad with oxides is that the clad article is cracked or the cladding power is reduced while being manufactured or used.

According to the first feature of the invention there is provided a silicon nitride crucible having high strength and density, which is made of high-purity and high-grade semiconductor silicon and which is provided with all the chemical properties possessed by the silicon. Such a high-purity

crucible is needed to grow high-purity silicon by pulling up a growing crystal from the melt. According to the second feature of the invention, the whole graphite used for heating the crucible is removed from the chamber of pulling up the crystal and the heating is effected by induction. According to the third feature of the invention, there is provided a method for forming a high-purity silicon nitride crucible. Further, the fourth feature of the invention is use high-purity silicon for the insulating material of the silicon nitride crucible. Furthermore, the fifth feature of the invention is use a nitrogen-containing gas as the purifying gas of the chamber that carries out the growing for crystal pulling. The new crystal growing step is carried out by various methods of modifying part of the materials constituting the system.

The merit of the present invention is that it is capable of growing a single crystal of high-purity silicon which does not contain a great amount of impurities but nitrogen. Another principal merit of the invention is that the nitrogen in the crystal grown is uniformly distributed because of the limitation of solubility of a solid.

The method for forming a crucible is started first with use of high-purity silicon. This high-purity silicon is made preferably in a fluidized bed reactor. Said material is characterized in that it has a spherical shape and its particle size is limited to several millimeters. This silicon is initially crushed between silicon nitride plates. By using the particles thus made the remaining space of a clean rubber bag internally having a mandrel of a profile matching with

the inside dimension of the crucible is filled with the particles. In order to prepare a crucible profile with such strength as to be able to easily operate by using suitable gloves to retain a purity by nature, the crucible is moulded by known balanced pressing. The pressing period need not be strict, but to compress the silicon with a density in the range of 65 to 75% of the theoretical X-ray density of silicon such as  $2.33 \text{ g/cm}^3$ , the irregularity of the particle size brings about an important problem. Then, the silicon crucible is sintered in an inert gas and it is bonded in a known silicon nitride reactor thereby forming a silicon nitride with high strength and high density while having almost all purity characteristics possessed by high-grade silicon. Such silicon is used only as a solid constitution. Such crucible can be used as one in which single crystal silicon of further high purity has grown. Still another merit of the silicon nitride is that it can be used instead of a quartz crucible in current use for other semiconductors such as of gallium-arsenic or cadmium-tellurium and germanium or for the growth metallic crystals. It is possible to form by this method even liquid treating apparatus or piping system of self-indicating type, the crucible can be used at a temperature far higher than the temperature used when conventionally quartz is used. Further, the crucible moulded by this technique can save the cost of costly high-purity silicon employed for the synthesis of a crucible, and it is re-usable.

#### PREFERABLE EXAMPLES

The method of manufacturing a crucible composed of high-purity nitrides according to the invention is initiated with ~

use of high-purity silicon nitride. It is unnecessary that the silicon to be used has a purity in the same extent as required for practical semiconductor device, and the silicon may be all right if suitably close to the value judged to be of impurity level in manufacturing the semiconductor device. That is, though silicon deemed to be unusable in the semiconductor procedure is properly usable in the present invention, the level of all the metallic impurities of silicon in use is preferably 0.01 atomic percent or less. In an applicable example not needing a purity of maximum level it is possible to use, as a material source of silicon, the remaining loss portion after use of necessary portion. However, the remaining loss portion has impurities due to which said loss portion is not so suitable for the manufacture of crucibles. Preferable silicon for use is one moulded in a fluidized bed reactor. In the fluidized bed reactor the fluidization is carried out in a drawing-in tube, so that the silicon fine particles are suspended in a hydrogen gas stream while being cooled. Such a reactor is described in U.S.P. No. 4213937. This is shown for reference in this specification. Attention should be paid to the point where if said reactor is operated without causing fluidization in the pulling-up tube a polymer desirable in carrying out the invention is not formed. However, in case the silicon material used does not include a polymer, it is possible to easily include a polymer forming step in the preliminary step. In such preliminary step, the initiating silicon material not including a polymer is heated up to a temperature between 300°C and 700°C in an atmosphere

including both hydrogen and chlorine. For example, in using HCl atmosphere to be atmospheric pressure a mixed gas containing a small amount of hydrochloric acid (, such as 2% hydrochloric acid and 98% water).

It should also be noticed that it is not strictly required to include a polymer in the material. If a polymer is included in the material it is considered it is useful for both the balancing pressing step of the components to be moulded and the step of making the small-sizing silicon components nitride. However, for any of said steps a polymer need not be necessarily included. The conveniently usable material includes a polymer of the type represented by the formula  $(\text{SiCH}_3)_x$  (wherein x is a value included in the range between 0 and 50). These polymers are present only in the surface of the particles deposited from the fluidized bed reactor, and the concentration of the polymer in the material to be used varies depending on the number and shape of the particles. However, the material suited for use is in the range 45-55 mil (1.143 mm to 1.397 mm) in the size of the particles before crushing, and it includes a polymer of about 1%.

Attention should be paid to the point that the impurities introduced by including a polymer in the particles are limited only to hydrogen and chlorine that are comparatively less harmful.

The second important feature of the initiating silicon material employed in carrying out the invention concerns irregularity of the particle size. Inclusion of small particles at high concentration means that components of high

density are moulded in the initial balancing pressing step, and therefore preferably the particles are to be of great irregularity. The following is the distribution of the size of the crushed silicon particles, which is considered to bring about a satisfactory result. That is, the crushed silicon includes 4.746g in totality of the particles whose particle size is not greater than 6.9 mil (175.26 microns m), the particulars of which are such that the particles from 1.5 to 1.7 mil (38.1 to 43.18 microns m) are 0.338g, the particles from 1.7 to 2.1 mil (43.18 to 53.34 microns m) are 1.698g, the particles from 2.1 to 2.4 mil (53.34 to 60.96 microns m) are 0.872g, the particles from 2.4 to 2.9 mil (60.96 to 73.66 microns m) are 0.712g, the particles from 2.9 to 3.5 mil (60.96 to 88.9 microns m) are 1.332g, the particles from 3.5 to 4.1 mil (88.9 to 104.14 microns m) are 0.345g, and the particles from 4.1 to 6.9 mil (104.14 to 175.26 microns m) are 1.619g, and the silicon includes, besides said particles, particles greater than 6.9 mil (175.26 microns m) by 0.331g in totality. This example is effective for carrying out the present invention, but such an example (where there are no particles greater than 2 1/2 mil (63.5 microns m) in which the particle size is slightly greater and has not too much irregularity, is considered also to be preferable.

Preferably, the powder used in the balancing moulding step is prepared by crushing the silicon particles which are moulded between two flat plates of silicon nitride and which are grown in a spherical fluidized bed reactor. Therefore, the particles for practical use in the moulding step are very angular and rugged in shape. Even such shape is useful for adhesive power

during the pressing step as well as for the step of making the silicon nitride.

That the particle size is concerned with an adhesive power is because that during the balancing pressing step and the sintering step thereafter the local bonding pressure applied to the point where the apexes of the fine particles contact destroys the oxide on the surface, and therefore the oxide partially melts so as to be well adhered.

The granular silicon is packed in a clean rubber bag. Afterwards the bag is evacuated and sealed. Then, the silicon is treated under 25,000 psi, the mould is removed, and the moulded silicon is machined by a silicon-made tool thereby bringing said moulded silicon close to the profile of a desired crucible. Then, the crucible is sintered being exposed for 24 hours in an argon gas atmosphere at 1,200°C. Argon gas can be replaced by nitrogen gas, and using a period of time of 40 hours or more the temperature is slowly raised with step function until the temperature becomes higher than the melting point of the silicon. Thereupon the temperature is stabilized and it is maintained at that temperature for the period of 40 hours. Thereby it is possible to mould a crucible bonded by a reaction of high purity and high strength, said crucible being capable of re-use. By using this method various models of containers can be moulded, and said containers can be used at higher temperatures compared with those manufactured according to known technique. The above steps of preparing silicon nitride components having desired shapes are applicable not only to the crucibles used for growing high-purity materials but effective also for forming components generally requiring

high strength. Particularly, said steps are suitably used in the application field of gas turbine (for example, rotary blade) or cutting bite for machining tool. In this field there can be utilized high strength, endurability, heat resistancy, and high rate strength to weight, said utilization becoming possible by the components of the silicon nitride moulded by the invention. That is, preferably the specially-made high-purity silicon containing a considerable amount of a silicon chloride polymer is cold pressed and approaches approximately a desired shape. After the sintering at about intermediate temperature the components are bonded under a reaction being heated for at least 6 hours (preferably 24 hours) in a nitrogen gas atmosphere. In this step it is unnecessary to introduce oxides (such as yttria, alumina, beryllium oxide or magnesium oxide), said introduction being usually effected in the bonding of the sintered components of silicon nitride in conventional technique. However, the quantity of the impurities used in the present method is far less in value than 1% (of bonded oxides) used in conventional technique, but generally it is not necessary that the quantity of the impurities is contained in a low concentration to an extent possessed by rejected semiconductor silicon. However, the silicon nitride in itself has high strength, so that no specific merit will be produced even if impurities with further addition are introduced. It must also be noticed that silicon nitride is a mixture usually of two phases of alpha phase and beta (high temperature) phase. It is known that it is capable of altering the balance of alpha phase versus beta phase of the oxide components by subjecting

the silicon nitride to a high temperature treating step and placing it in an active oxygen gas atmosphere, but it is not known that even the mixture of the alpha phase and the beta phase is very important. It is known, too, that hydrogen is introduced into the reaction bonding gas, and in some cases preferable chemical properties are produced, and even a mixture of a reaction gas with hydrogen can be used for carrying out all the Examples of the present invention. Though it is known that even mixed gas of hydrogen affects the ratio of each phase of the silicon nitride, but the theory thereabout is unknown, either.

Again attention should be paid to the point that the silicon nitride components manufactured according to the above method may have only about 85% density of solid silicon nitride. In the engine parts manufactured according to known technique the strength was not sufficient with the oxides of about 85% density. However, in the nitride material sintered according to the invention and having a high strength it is considered that with 85% density it has a higher strength and is quite suitable for turbine blades and other applications required for standing against high temperature and pressure.

Compared with silicon nitride conventionally sintered, which is considered to form a binder where low temperature oxysilicate glass bonds fine crystals of silicon nitride to a single, the material formed according to the present invention is known as one not bonded by such glass. However, the tight bonding mechanism induced by the invention is not known correctly. It is considered that silicon dioxide or silicon oxynitride (such as  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) acts as binder to bind the

the silicon nitride to a high temperature treating step and placing it in an active oxygen gas atmosphere, but it is not known that even the mixture of the alpha phase and the beta phase is very important. It is known, too, that hydrogen is introduced into the reaction bonding gas, and in some cases preferable chemical properties are produced, and even a mixture of a reaction gas with hydrogen can be used for carrying out all the Examples of the present invention. Though it is known that even mixed gas of hydrogen affects the ratio of each phase of the silicon nitride, but the theory thereabout is unknown, either.

Again attention should be paid to the point that the silicon nitride components manufactured according to the above method may have only about 85% density of solid silicon nitride. In the engine parts manufactured according to known technique the strength was not sufficient with the oxides of about 85% density. However, in the nitride material sintered according to the invention and having a high strength it is considered that with 85% density it has a higher strength and is quite suitable for turbine blades and other applications required for standing against high temperature and pressure.

Compared with silicon nitride conventionally sintered, which is considered to form a binder where low temperature oxysilicate glass bonds fine crystals of silicon nitride to a single, the material formed according to the present invention is known as one not bonded by such glass. However, the tight bonding mechanism induced by the invention is not known correctly. It is considered that silicon dioxide or silicon oxynitride (such as  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) acts as binder to bind the

needle-like pointed fine crystals of silicon nitride to a single. Conventionally used binder of oxysilicate glass has a viscosity equivalent to quartz, and therefore the strength in the combined glass region in the sintered nitride parts is lowered under high temperature, which is to be noted. Believably, therefore, the nitride components formed according to the invention clearly has an excellent strength under high temperature.

The silicon nitride crucible moulded according to the invention enables it to carry out a more advanced method for pulling up silicon crystals. The present method provides steps of removing contamination by carbon, which is caused by using usually a quartz line or a graphite crucible. In case it is desired to carry out a pulling-up method of crystals selectively so that oxygen may not melt in, the present invention also provides a method for growing silicon crystals having no oxygen. In almost all aspects of melting point, pulling-up speed, melting direction, seed direction and the like the pulling method of crystals according to the invention agree with the CZ method to be known technique. However, the important differences reside firstly in the crucible itself and secondly in possible selection of using an atmosphere not containing oxygen.

The known crucible illustrated in Fig. 1 is composed typically of a graphite support body 1 in which a quartz liner 2 is positioned. By said device a silicon melt 3 can be maintained at a temperature necessary for the crystal growth. The silicon prepared by said device has a drawback of involving impurities therein. These impurities have principally two

generating sources. One of them is that since the quartz liner passes through beneath the melt the impurities staying in the quartz directly melt into the melt 3. The other source is that carbon monoxide is generated in an interface 4 between the liner 2 and the support body 1. By the by-product the carbon gas phase becomes possible to move into the melt.

Fig. 2 is a sectional view of a crucible constituted by one sheet of silicon nitride according to the invention. The crucible 11 moulded from one sheet of component eliminates the two causes of generating impurities, which are explained above. A melt 12 contacts only high-purity silicon nitride, thereby resulting in possible preparation of silicon nitride of a higher purity. The crucible 11 includes impurities preferably of 0.01 atomic percent (and ideally a value far less than 0.01% atom, for example 0.0001 atomic percent).

The important merit of silicon nitride components is that self-supporting type (other support bodies are not needed) even under high temperature. Therefore it unnecessary to use any graphite-constituted component as a support body. Such being the case, the silicon nitride components moulded according to the invention are usable not only for crucibles but also for insulating materials in a reaction chamber and for other heat-resistant parts such as piping system used under high temperatures. Resistant heating elements by themselves cause introduction of impurities, so that desirably instead of resistant heating inductive heating is used.

The second important difference is that it is possible to use an atmosphere not containing oxygen. In case a quartz

liner is used the quartz itself causes oxygen to generate, so that it is impossible that oxygen is not included. In the silicon materials currently usable it is considered that the concentration of oxygen included by the CZ method is desirable because this oxygen induces the current gettering step of improving the material quality. However, there is a probability that in future other gettering mechanisms are adopted, and dislocation caused by precipitation of oxygen in silicon may no longer be desirable. Particularly, the accurate action of nitrogen decomposed in silicon is not yet known, and it will be proved to have the same preferable effect for carrying out the gettering.

The first merit of the method for pulling up crystals not containing oxygen lies in that since the concentration of the donor of oxygen is lowered it is capable of pulling up silicon with higher resistance value.

The other specific merit of crystal pulling-up system without using oxygen, which is described in the present invention, is that the pulling-up can be effected in vacuum state. In the ordinary steps an effective partial pressure of  $\text{SiO}$  is present in the reaction chamber, but in the present invention the maximum pressure is defined by silicon gas or alloys like  $\text{Si}_2\text{N}$ . Thus, the pulling-up is performed under pressure of milli torr unit.

Thus, due to the advantage of making the inside of the chamber of pulling-up crystals a high vacuum state for possible pulling, some preferable results are obtained. First of all, the donor concentration of oxygen is further reduced. Then, it is possible to further improve the purity of the melt

by the evaporation of the impurities. Further, the transfer of heat by convection becomes no problematic so that it becomes capable of controlling the temperature precisely. Furthermore, it is possible that the impurities are prevented from gassification for entry into the melt.

In any case, by retaining the nitrogen temperature in a supersaturated state initially so that the silicon nitride fine particles may be arranged in the crystal silicon material, the strength of silicon of semiconductors or the like can be very enhanced. Thus, even only for this reasoning it is presently considered that the crystal silicon material is effective over a broad range. Thus, according to the present invention it is possible to easily grow silicon crystals including oxygen with concentration in a uniform and saturated state. The silicon nitride crucibles moulded according to the present method are structurally provided with a considerable number of pores, but the silicon melt does not pass through the pores. Practically, generally, even in Examples selectively capable of manufacturing every kinds of silicon nitride components according to the invention, the moulded nitride components are exposed to the silicon melt, and therefore the molten silicon is to fill the pores of said components at least up to the surface of the components.

Further, the nitride crucibles moulded according to the invention are usable for growing other high-purity materials by the CZ method, and they are effective based on the reasoning almost same as in the case of silicon. That is, the impurities introducable by the crystal growing method following the present invention are only silicon and nitrogen, and in

almost all materials they both are impurities not giving affection.

It is considered based on the description of Examples shown above that the present method can be modified and varied in various ways without derailing from the purport and idea of the invention.

4. Brief Description of the Drawings:

Fig. 1 is a sectional view of a typical crucible and a liner according to known technique; and

Fig. 2 is a schematic sectional view of the crucible according to the invention.

In the drawings:

- 1... Supprt body
- 2... Liner
- 3, 12... Silicon melts
- 4... Interface
- 11... Crucible

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**